

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ :		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/55785
C09D 4/00, 4/06, 175/14, C08F 290/14, 290/06, 220/26			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 4. November 1999 (04.11.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/02780		(81) Bestimmungsstaaten: US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 22. April 1999 (22.04.99)			
(30) Prioritätsdaten: 198 18 735.1 27. April 1998 (27.04.98) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): HERBERTS GMBH & CO. KG [DE/DE]; Christbusch 25, D-42285 Wuppertal (DE).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): FLOS BACH, Carmen [DE/DE]; Marpe 41, D-42287 Wuppertal (DE). LÖFFLER, Helmut [DE/DE]; Gottfried-Keller-Str. 2-4, D-50321 Brühl (DE). MAAG, Karin [DE/DE]; Am Heidwinkel 7c, D-45721 Haltern (DE).			
(74) Anwalt: TÜRK GILLE HRABAL; Brucknerstrasse 20, D-40593 Düsseldorf (DE).			

(54) Title: RADIATION-CURABLE COATINGS AND THEIR USE

(54) Bezeichnung: STRAHLUNGSHÄRTBARE BESCHICHTUNGSMITTEL UND DEREN VERWENDUNG

(57) Abstract

The invention relates to radiation-curable coatings containing A) one or more compounds which present free-radical polymerisable double bonds and in addition contain at least one more functional group which is reactive in the sense of an addition and/or condensation reaction; B) one or more compounds which present free-radical polymerisable double bonds and in addition have at least one first functional group which is reactive in the sense of an addition and/or condensation reaction and complementary or reactive in relation to the additional reactive functional groups of component A; C) possibly at least one monomer, oligomer and/or polymer compound with at least one functional group which is reactive, in the sense of an addition and/or condensation reaction, with the functional groups present in addition to the free-radical polymerisable double bonds in component A) or component B); D) one or more photo-initiators and E) possibly solvents, water, pigments and/or fillers, as well as standard coating additives. Component A) and component B) are different from each other and component C) does not contain any free-radical polymerisable double bonds. The invention also relates to the use of the coatings in a method for producing multilayer coatings, especially for use in vehicle refinishing.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft strahlenhärtbare Beschichtungsmittel, welche A) ein oder mehrere radikalisch polymerisierbare Doppelbindungen aufweisende Verbindungen, die zusätzlich mindestens eine weitere, im Sinne einer Additions- und/oder Kondensationsreaktion reaktive funktionelle Gruppe enthalten, B) ein oder mehrere radikalisch polymerisierbare Doppelbindungen aufweisende Verbindungen, die zusätzlich mindestens eine weitere, im Sinne einer Additions- und/oder Kondensationsreaktion reaktive funktionelle Gruppe enthalten, wobei die zusätzliche reaktive funktionelle Gruppe komplementär bzw. reaktiv gegenüber den zusätzlichen reaktiven funktionellen Gruppen der Komponente A) ist, C) gegebenenfalls mindestens eine monomere, oligomere und/oder polymere Verbindung mit mindestens einer gegenüber den zusätzlich zu den radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen vorhandenen funktionellen Gruppen aus Komponente A) oder Komponente B) im Sinne einer Additions- und/oder Kondensationsreaktion reaktiven funktionellen Gruppe, D) ein oder mehrere Photoinitiatoren sowie E) gegebenenfalls Lösemittel, Wasser, Pigmente und/oder Füllstoffe sowie lackübliche Additive, enthält, wobei Komponente A) und Komponente B) verschieden voneinander sind und Komponente C) keine radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen enthält. Die Erfindung betrifft die Verwendung der Beschichtungsmittel in einem Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen, besonders im Bereich der Fahrzeugreparaturlackierung.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilién	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Strahlungshärtbare Beschichtungsmittel und deren Verwendung

5

Die Erfindung betrifft mittels energiereicher Strahlung härtbare Beschichtungsmittel sowie die Verwendung der Beschichtungsmittel zur Mehrschichtlackierung auf dem Gebiet der Fahrzeuglackierung, insbesondere der Fahrzeugreparaturlackierung.

10

Es ist bereits bekannt, in der Fahrzeuglackierung mittels energiereicher Strahlung härtbare Beschichtungsmittel einzusetzen. Man nutzt auch hier die Vorteile strahlenhärtbarer Beschichtungsmittel, wie z.B. die sehr kurzen Härtungszeiten, die geringe Lösemittelemission der Beschichtungsmittel sowie die gute Härte der daraus erhaltenen Beschichtungen.

15

So beschreibt die DE-A-196 35 447 ein Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Reparaturlackierung, wobei als Klarlack bzw. pigmentierter Decklack ein Beschichtungsmittel appliziert wird, daß ausschließlich durch UV-Strahlung radikalisch polymerisierbare Bindemittel enthält.

20

In der EP-A-0 000 407 werden strahlenhärtbare Überzugsmittel beschrieben auf der Basis eines mit Acrylsäure veresterten OH-funktionellen Polyesterharzes, einer Vinylverbindung, eines Photoinitiators und eines Polyisocyanates.

25

Weiterhin beschreibt die US-A-4 668 529 ein mittels UV-Strahlung härtbares 1K-Füllerbeschichtungsmittel für die Reparaturlackierung. Als UV-härtbare Bindemittelkomponenten werden Tripropylenglykoldiacrylat und Trimethylolpropantriacylat eingesetzt. Zusätzlich ist ein Epoxidharz auf der Basis eines Bisphenol A-Diglycidylethers enthalten.

30

In der noch nicht offengelegten deutschen Patentanmeldung P 197 09 560 wird ein Klarlackbeschichtungsmittel für die Fahrzeuglackierung beschrieben, welches mittels

energiereicher Strahlung härtbare Bindemittel und zusätzlich ein durch Additions- und/oder Kondensationsreaktionen härtbares Bindemittelsystem, das frei von radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen ist, enthält.

5 Weiterhin wird in der WO-A-98/00456 ein Bindemittelsystem genannt, welches OH-, NH₂-, COOH-, NCO- oder epoxyfunktionelle Verbindungen mit mindestens einer radikalisch polymerisierbaren olefinischen Doppelbindung, Photoinitiatoren und ein Bindemittelsystem auf der Basis Polyacrylat- und/oder Polyesterpolyol mit Melaminharz oder mit gegebenenfalls blockierten Polyisocyanaten oder auf der Basis 10 carboxyl-, anhydrid- oder aminofunktioneller Polyester und/oder Polyacrylate mit epoxyfunktionellen Polyester und/oder Polyacrylaten enthält.

15 Die DE-A-28 09 715 beschreibt mittels energiereicher Strahlung härtbare Bindemittel auf der Basis einer NCO-funktionellen Urethanverbindung, hergestellt aus einem Hydroxyalkylester der (Meth)acrylsäure und einem Polyisocyanat, und auf der Basis einer polyfunktionellen Hydroxylverbindung.

20 Die genannten mittels energiereicher Strahlung härtbaren Beschichtungsmittel des Stands der Technik bzw. die daraus formulierten Beschichtungsmittel ergeben Überzüge, die noch in mehrfacher Hinsicht verbesserungsbedürftig sind. Die Überzüge zeigen Schwächen bezüglich Kratzfestigkeit, Lösemittel- und Chemikalienbeständigkeit sowie Schleifbarkeit. Sie erfüllen nicht in allen Punkten die Anforderungen, die in der Fahrzeuglackierung, insbesondere der Fahrzeugreparaturlackierung, an einen Mehrschichtaufbau gestellt werden.

25 Insbesondere kommt es bei den mittels energiereicher Strahlung härtbaren Beschichtungsmitteln durch den Härtungsprozeß zu einem Volumenschrumpf der aufgebrachten Beschichtung, was zu Spannungen und Rißbildung im Film führt. Es kommt zu Enthaftungerscheinungen zum Untergrund. Das Problem der Rißbildung kann zwar mit den bekannten Beschichtungsmitteln, die zusätzlich zu den strahlenhärtbaren Bindemitteln noch weitere chemisch vernetzende 30 Bindemittelkomponenten enthalten, gemindert werden, eine zufriedenstellende Lösung bezüglich der Rißbildung und der unzureichenden Zwischenschichthaftung ist jedoch

noch nicht gegeben.

Aufgabe der Erfindung war es, Beschichtungsmittel auf der Basis von mittels energiereicher Strahlung härtbaren Bindemitteln zur Herstellung einer mehrschichtigen Lackierung bereitzustellen, welche Überzüge mit sehr guter Chemikalien-, Benzin- und Lösemittelbeständigkeit, hoher Kratzfestigkeit sowie guter und rascher Schleifbarkeit ergeben und welche bezüglich dieser Eigenschaften den Anforderungen an eine Mehrschichtlackierung auf dem Gebiet der Fahrzeuglackierung, insbesondere der Fahrzeugreparaturlackierung genügen. Die Überzüge sollen außerdem frei sein von Rißbildungen und eine gute Haftung zum Untergrund aufweisen. Weiterhin sollen sie ein einwandfreies optisches Aussehen zeigen.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein mittels energiereicher Strahlung härtbares Beschichtungsmittel, enthaltend

- A) ein oder mehrere radikalisch polymerisierbare Doppelbindungen aufweisende Verbindungen, die zusätzlich mindestens eine weitere im Sinne einer Additions- und/oder Kondensationsreaktion reaktive funktionelle Gruppe enthalten,
- B) ein oder mehrere radikalisch polymerisierbare Doppelbindungen aufweisende Verbindungen, die zusätzlich mindestens eine weitere im Sinne einer Additions- und/oder Kondensationsreaktion reaktive funktionelle Gruppe enthalten, wobei die zusätzliche reaktive funktionelle Gruppe komplementär bzw. reaktiv ist gegenüber den zusätzlichen reaktiven funktionellen Gruppen der Komponente A),
- C) gegebenenfalls mindestens eine monomere, oligomere und/oder polymere Verbindung mit mindestens einer gegenüber den zusätzlich zu den radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen vorhandenen funktionellen Gruppen aus Komponente A) oder Komponente B) im Sinne einer Additions- und/oder Kondensationsreaktion reaktiven funktionellen Gruppe,

D) ein oder mehrere Photoinitiatoren sowie
5 E) gegebenenfalls Lösemittel, Wasser, Pigmente und/oder Füllstoffe sowie
lackübliche Additive.

10

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel basieren auf einem kombinierten Vernetzungsmechanismus aus mittels energiereicher Strahlung ausgelöster radikalischer Polymerisation und einer weiteren Vernetzungsreaktion über eine Additions- und/oder Kondensationsreaktion. Die mittels energiereicher Strahlung härtbaren Bindemittel tragen deshalb neben den radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen enthaltenden Gruppen noch zusätzliche im Sinne einer Additions- und/oder Kondensationsreaktion reaktive Gruppen. Die Komponente B) trägt dabei die zur Komponente A) komplementären bzw. reaktiven Gruppen. Es können dabei jeweils auch verschiedenartige funktionelle Gruppen in einer Komponente vorhanden sein, sofern Verträglichkeit besteht.

15

20

Mit der Komponente C) steht eine weitere reaktive Komponente zur Verfügung, welche im Sinne einer Additions- und/oder Kondensationsreaktion reaktive funktionelle Gruppen enthält, welche mit den neben den radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen zusätzlich vorliegenden funktionellen Gruppen von Komponente A) oder B) reagieren können. Die Komponente C) enthält keine radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen.

25

Die im Sinne einer Additions- und/oder Kondensationsreaktion reaktiven funktionellen Gruppen von Komponente A), B) und C) müssen so ausgewählt werden, daß sie nicht reaktiv sind mit den die polymerisierbaren Doppelbindungen tragenden Gruppen von Komponente A) und B).

30

Bei den im Sinne einer Additions- und/oder Kondensationsreaktion reaktiven funktionellen Gruppen der Komponente A), B) und C) kann es sich um Hydroxyl-, Isocyanat-, Amino-, Anhydrid-, Carboxyl- oder Epoxidgruppen handeln. Im Falle von

Aminogruppen müssen diese aufgrund ihrer Reaktivität mit radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen in Form von (Meth)acryloylgruppen in blockierter Form, z.B. mit Ketonen oder Aldehyden blockiert, vorliegen.

Bei der Komponente A) der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel handelt es sich um Verbindungen mit einer oder mehreren radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen. Bevorzugt liegen in diesen Verbindungen die radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen in Form von (Meth)acryloylgruppen vor. (Meth)acryloyl bzw. (Meth)acryl bedeuten hier und im folgenden Acryloyl und/oder Methacryloyl bzw. Acryl und/oder Methacryl. Bevorzugt sind mindestens zwei polymerisierbare Doppelbindungen in Form von (Meth)acryloylgruppen im Molekül enthalten, beispielsweise 2 bis 20, bevorzugt 2 bis 10 (Meth)acryloylgruppen.

Bei der Komponente A) kann es sich um (meth)acryloylfunktionelle oligomere und/oder polymere Verbindungen auf Poly(meth)acrylat-, Polyurethan-, Polyester-, Polyesterurethan- und/oder Epoxidharzbasis handeln. Die zahlenmittlere Molmasse dieser Verbindungen kann beispielsweise bei 300 bis 10000, bevorzugt 800 bis 10000 liegen. Die (meth)acryloylfunktionellen Verbindungen enthalten mindestens eine weitere im Sinne einer Additions- und/oder Kondensationsreaktion reaktive funktionelle Gruppe. Die reaktive funktionelle Gruppe kann ausgewählt sein aus einer Hydroxyl-, Isocyanat-, Epoxid-, Anhydrid-, Carboxyl- oder einer blockierten Aminogruppe.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei den reaktiven Gruppen um Hydroxyl- oder Isocyanatgruppen. Werden hydroxyfunktionelle (meth)acryloylgruppenhaltige Verbindungen als Komponente A) eingesetzt, so können diese Verbindungen beispielsweise eine OH-Zahl von 20 bis 200, bevorzugt 30 bis 150, aufweisen. Werden isocyanatfunktionelle (meth)acryloylgruppenhaltige Verbindungen als Komponente A) eingesetzt, so können diese Verbindungen einen NCO-Gehalt von beispielsweise 2 - 30 Gew.-% aufweisen.

Die bevorzugt radikalisch polymerisierbare Doppelbindungen in Form von

(Meth)acryloylgruppen enthaltenden Verbindungen der Komponente A) können nach üblichen Methoden beispielsweise durch Umsetzung von Di- oder Polyepoxiden, glycidylfunktionellen Polyester, Polyurethanen und/oder Poly(meth)acrylaten mit (Meth)acrylsäure erhalten werden. Diese und weitere Herstellungsmethoden sind in der Literatur beschrieben und dem Fachmann bekannt.

5

(Meth)acryloylfunktionelle Poly(meth)acrylate können beispielsweise aus glycidylfunktionellen Poly(meth)acrylaten durch Umsetzung mit (Meth)acrylsäure unter Öffnung des Oxiranringes hergestellt werden.

10

Erfundungsgemäß sollen die (meth)acryloylfunktionellen Poly(meth)acrylate weitere reaktive funktionelle Gruppen enthalten. Bevorzugt handelt es sich hierbei um Hydroxyl- oder Isocyanatgruppen. Die wie vorstehend beschrieben hergestellten Poly(meth)acrylate enthalten bereits Hydroxylgruppen, die bei der Öffnung des Oxiranringes entstanden sind.

15

Eine andere Möglichkeit Hydroxyigruppen in die (meth)acryloylfunktionellen Poly(meth)acrylate einzuführen, besteht darin, als Ausgangsprodukte hydroxyfunktionelle Poly(meth)acrylate einzusetzen und die Hydroxylgruppen mit (Meth)acrylsäure zu verestern bzw. mit (Meth)acrylsäurealkylestern, wie z.B. (Meth)acrylsäuremethyl-, ethyl- oder propylestern, umzuestern, und zwar in solchen stöchiometrischen Mengen, daß im Endprodukt noch freie Hydroxylgruppen vorliegen. Bei dieser Herstellungsmethode liegen dann im Endprodukt Hydroxyl- und (Meth)acryloylgruppen vor.

20

Sollen die (meth)acryloylfunktionellen Poly(meth)acrylate Isocyanatgruppen enthalten, dann besteht die Möglichkeit, die bei der Herstellung durch Öffnung des Oxiranringes bzw. durch Copolymerisation mit hydroxyfuntionellen (Meth)acrylaten entstandenen Hydroxylgruppen mit Polyisocyanaten, bevorzugt mit Diisocyanaten, im Überschuß umzusetzen. Als Diisocyanate sind beliebige organische aromatische, aliphatische und/oder cycloaliphatische Diisocyanate einzeln oder in Kombination einsetzbar. Es kann sich beispielsweise auch um sterisch gehinderte Diisocyanate und Ether- oder

25

Estergruppen enthaltende Diisocyanate handeln. Beispiele für geeignete Diisocyanate sind Trimethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Propylendiisocyanat, Ethylenodiisocyanat, 2,3-Dimethylmethylenodiisocyanat, 1-Methyltrimethylendiisocyanat, 1,3-

5 Cyclopentylendiisocyanat, 1,4-Cyclohexylenodiisocyanat, 1,2-Cyclohexylenodiisocyanat, 1,3-Phenylendiisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4-Toluylendiisocyanat, 2,6-Toluylendiisocyanat, 1-Isocyanatomethyl-5-isocyanato-1,3,3-trimethylcyclohexan, Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)methan, Bis-(4-isocyanato-phenyl)-methan, Norbonylenodiisocyanat, 4,4-Diisocyanato-diphenylether, 1,5-Dibutylpentamethylendiisocyanat, Tetramethylxylylenodiisocyanat, 2,3-Bis-(8-isocyanatoctyl)-4-octyl-5-hexylcyclohexan, 3(4)-Isocyanatomethyl-1-methylcyclohexylisocyanat, und/oder 2,6-Diisocyanatomethyl-capronat.

10 Bevorzugt eingesetzt werden aliphatische und/oder cycloaliphatische Diisocyanate mit 4 bis 25, vorzugsweise 6 bis 16 C-Atomen, die in alpha-Stellung zur NCO-Gruppe eine oder zwei lineare, verzweigte oder cyclische Alkylgruppen mit 1 bis 12, bevorzugt 1 bis 4 C-Atomen enthalten. Das Grundgerüst kann aus einem aromatischen oder alicyclischen Ring oder aus einer aliphatischen linearen oder verzweigten C-Kette mit 1 bis 12 C-Atomen bestehen. Beispiele hierfür sind Isophorondiisocyanat, Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)methan, 1,1,6,6-Tetramethyl-hexamethylendiisocyanat, 1,5-Dibutyl-pentamethylendiisocyanat, 3(4)-Isocyanatomethyl-1-methyl-cyclohexylisocyanat, p- und m-Tetramethylxylylenodiisocyanat und/oder die entsprechenden hydrierten Homologen. Es ist jedoch auch möglich anstelle der Diisocyanate höherfunktionelle Isocyanate einzusetzen. Beispielsweise können die Biuret-, Isocyanurat- oder Urethangruppen aufweisenden Derivate der oben genannten Diisocyanate eingesetzt werden.

15 Als Komponente A) sind ebenfalls (meth)acryloylfunktionelle oligomere und/oder polymere Urethanverbindungen mit mindestens einer weiteren funktionellen im Sinne einer Additions- und/oder Kondensationsreaktion reaktiven Gruppe einsetzbar. Diese Polyurethane werden in üblicher dem Fachmann bekannter Weise hergestellt. Beispielsweise können sie erhalten werden, indem zunächst (meth)acryloylfunktionelle

Polyurethane in üblicher Weise, beispielsweise durch Umsetzung von Polyolen mit Polyisocyanaten und hydroxyfunktionellen (Meth)acrylsäureestern hergestellt werden. Bei den Polyolen handelt es sich beispielsweise um die üblichen zur Herstellung von Polyurethanen einsetzbaren Polyhydroxyverbindungen. Beispiele für solche Polyole sind Polyester-, Polyurethan-, Polyesterurethan-, Polyacrylat-, Polyether- und Polycarbonatpolyole. Als Polyole sind auch niedermolekulare mehrwertige Alkohole beispielsweise mit einer Molmasse von 60 bis 400 einsetzbar. Beispiele hierfür sind Butandiol-1,4, Pentandiol-1,6, Hexandiol-1,6, Neopentylglykol, Trimethylolpropan.

5

Beispiele für geeignete Diisocyanate sind vorstehend bereits genannt worden. Beispiele für hydroxyfunktionelle (Meth)acrylsäureester sind Hydroxymethyl(meth)acrylat, Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat und Butandiolmonoacrylat.

10

Als Komponente A) sind auch (meth)acryloylfunktionelle Urethanverbindungen einsetzbar, bei denen es sich um Reaktionsprodukte aus Polyisocyanaten und hydroxyfunktionellen (Meth)acrylsäureestern handelt.

15

Um die (meth)acryloylfunktionellen Polyurethane mit weiteren funktionellen Gruppen zu versehen, gibt es verschiedene Möglichkeiten. Um Hydroxylgruppen einzuführen ist es z.B. möglich, die vorstehend genannten Ausgangsprodukte, Polyisocyanat, Polyol und hydroxyfunktioneller (Meth)acrylsäureester, in solchen Mengen einzusetzen, daß ein Überschuß an Hydroxylgruppen vorliegt. Die einzusetzende Menge an Hydroxykomponenten ist dann so zu bemessen, daß die gewünschte Hydroxylzahl erreicht wird. Weiterhin können beispielsweise die Polyisocyanate mit den Polyolen im Überschuß umgesetzt werden und anschließend wird dieses OH-funktionelle Polyurethanprepolymer mit (Meth)acrylsäure verestert oder mit (Meth)acrylsäureestern umgeestert und zwar in einem solchen Verhältnis, daß im Endprodukt noch Hydroxylgruppen vorhanden sind.

20

Generell besteht auch die Möglichkeit, von glycidylfunktionellen Polyurethanen auszugehen und die Glycidylgruppen mit (Meth)acrylsäure umzusetzen. Bei der

25

30

Ringöffnung der Oxirangruppe entstehen dann die gewünschten Hydroxylgruppen.

Um in die (meth)acryloylfunktionellen Polyurethane Isocyanatgruppen einzuführen, können beispielsweise Polyisocyanat, Polyol und hydroxyfunktionelle (Meth)acrylsäureester in solchen Mengen eingesetzt werden, daß im Endprodukt noch freie Isocyanatgruppen vorliegen. So ist es möglich, Polyol mit Polyisocyanat im Überschuß umzusetzen und anschließend einen Teil der noch vorhandenen Isocyanatgruppen mit hydroxyfunktionellen (Meth)acrylsäureestern umzusetzen. Weiterhin besteht die Möglichkeit, hydroxyfunktionelle (Meth)acrylsäureester mit Polyisocyanaten zu NCO-haltigen Urethanverbindungen umzusetzen.

Als Komponente A) geeignet sind weiterhin (meth)acryloylfunktionelle Polyester mit mindestens einer weiteren funktionellen im Sinne einer Additions- und/oder Kondensationsreaktion reaktiven Gruppe. Die funktionalisierten Polyester können in üblicher dem Fachmann bekannter Weise hergestellt durch Polykondensation hergestellt werden. Beispielsweise können für die Polyesterherstellung geeignete übliche Polyole, übliche Polycarbonsäuren, bzw. deren Anhydride und (Meth)acrylsäure miteinander umgesetzt werden. Die Menge an (Meth)acrylsäure muß dabei so gewählt werden, daß der gewünschte Anteil an (Meth)acryloylgruppen im Endprodukt enthalten ist. Eine weitere Herstellungsmöglichkeit besteht darin, in üblicher Weise aus Polyolen und Polycarbonsäuren, bevorzugt aus Diolen und Dicarbonsäuren OH-funktionelle Polyester herzustellen und die Hydroxylgruppen anschließend mit (Meth)acrylsäure zu verestern oder mit (Meth)acrylsäureestern umzuestern. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, von glycidylfunktionellen Polyestern auszugehen und die Glycidylgruppen mit (Meth)acrylsäure umzusetzen. Die Polyester enthalten dann bereits Hydroxylgruppen.

Sollen die (meth)acryloylfunktionellen Polyester Hydroxylgruppen enthalten, so kann das auch über eine entsprechende Wahl des OH/COOH-Äquivalentverhältnisses bei der Veresterung geschehen. Die Hydroxylgruppen müssen dann im Überschuß vorliegen. Sollen die (meth)acryloylfunktionellen Polyester Isocyanatgruppen enthalten, so können die vorstehend beschriebenen OH- und

(meth)acryloylfunktionellen Polyester mit Polyisocyanaten, bevorzugt Diisocyanaten, im Überschuß umgesetzt werden.

Weiterhin sind als Komponente A) auch (meth)acryloylfunktionelle Epoxidverbindungen einsetzbar. Diese Epoxidverbindungen können in üblicher dem Fachmann bekannter Weise hergestellt werden. Beispielsweise können sie durch Addition von (Meth)acrylsäure an Polyepoxide erhalten werden. Als Polyepoxide kommen dabei z.B. die üblichen aromatischen Epoxidverbindungen auf der Basis Bisphenol A sowie weitere aliphatische und cycloaliphatische Epoxidverbindungen in Frage. Die Epoxidverbindungen haben bevorzugt ein Epoxidäquivalentgewicht von maximal 1000. Die so hergestellten (meth)acryloylfunktionellen Epoxide enthalten bei der Ringöffnung der Epoxidgruppe entstandene Hydroxylgruppen. Sollen die (meth)acryloylfunktionellen Epoxide Isocyanatgruppen enthalten, können die vorhandenen Hydroxylgruppen mit Polyisocyanaten, bevorzugt Diisocyanaten im Überschuß umgesetzt werden.

Die vorstehend beschriebenen für die Komponente A) geeigneten (meth)acryloylfunktionellen Verbindungen können jeweils einzeln oder in Kombination eingesetzt werden. Es ist jedoch darauf zu achten, daß die verschiedenen Komponenten keine miteinander reaktiven funktionellen Gruppen enthalten.

Bei der Komponente B) der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel handelt es sich vom Prinzip her um die gleichen Bindemittel mit radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen, bevorzugt in Form von (Meth)acryloylgruppen, wie sie vorstehend für die Komponente A) beschrieben wurden. Der Unterschied besteht jedoch darin, daß die weiteren funktionellen im Sinne einer Additions- und/oder Kondensationsreaktion reaktiven Gruppen dieser Bindemittel komplementär bzw. reaktiv sind zu den im Sinne einer Additions- und/oder Kondensationsreaktion reaktiven Gruppen der Komponente A), jedoch nicht reaktiv sind gegenüber den Gruppen mit radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen.

Die Komponenten A), B) und C) können beispielsweise so funktionalisiert werden,

daß neben dem strahlenhärtenden Vernetzungsmechanismus eine Vernetzungsreaktion zwischen OH/NCO, blockiertem Amin/NCO, blockiertem Amin/Epoxidgruppe, Carboxyl-/Epoxidgruppe und/oder OH/Anhydridgruppe ermöglicht wird. Bevorzugt ist ein Vernetzungsmechanismus zwischen Hydroxyl- und Isocyanatgruppen.

5

Besonders bevorzugte Komponenten A) sind somit (meth)acryloylfunktionelle Hydroxylgruppen enthaltende Polyurethane, Poly(meth)acrylate, Polyester und/oder Polyepoxide. Besonders bevorzugte Komponenten B) sind dann (meth)acryloylfunktionelle Isocyanatgruppen enthaltende Polyurethane, Poly(meth)acrylate, Polyester und Polyepoxide.

10

Ein Beispiel für eine besonders bevorzugte Kombination von Komponente A) und Komponente B) liegt vor, wenn als Komponente A) (meth)acryloyl- und hydroxyfunktionelle Poly(meth)acrylate, Polyurethane und/oder Polyepoxide und als Komponente B) NCO-funktionelle Urethanverbindungen aus Polyisocyanaten und hydroxyfunktionellen (Meth)acrylsäureestern eingesetzt werden.

15

Die acryloylfunktionellen radikalisch polymerisierbaren Poly- und Oligomere der Komponenten A) und B) können in Kombination mit radikalisch polymerisierbaren Reaktivverdünnern, d.h. reaktiven polymerisierbaren flüssigen Monomeren, vorliegen. Die Reaktivverdünnner werden im allgemeinen in Mengen von 1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von Poly- und Oligomer und Reaktivverdünnner, eingesetzt. Die Reaktivverdünnner können mono-, di- oder polyungesättigt sein. Beispiele für monungesättigte Reaktivverdünnner sind: (Meth)acrylsäure und deren Ester, Maleinsäure und deren Halbester, Vinylacetat, Vinylether, substituierte Vinylharnstoffe, Styrol, Vinyltoluol. Beispiele für diungesättigte Reaktivverdünnner sind: Di(meth)acrylate wie Alkylenglykol-di(meth)acrylat, Polyethylenglykol-di(meth)acrylat, 1,3-Butandiol-di(meth)acrylat, Vinyl(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat, Divinylbenzol, Dipropylenglykol-di(meth)acrylat, Hexandiol-di(meth)acrylat. Beispiele für polyungesättigte Reaktivverdünnner sind: Glycerin-tri(meth)acrylat, Trimethylolpropan-tri(meth)acrylat, Pentaerythrit-tri(meth)acrylat, Pentaerythrit-tetra(meth)acrylat. Die Reaktivverdünnner

20

25

30

können einzeln oder im Gemisch eingesetzt werden. Bevorzugt werden als Reaktivverdünner Diacrylate wie z.B. Dipropylenglykoldiacrylat, Tripropylenglykoldiacrylat und/oder Hexandioldiacrylat eingesetzt.

5 Die acryloylfunktionellen radikalisch polymerisierbaren Poly- und Oligomere der Komponenten A) und B) können gegebenenfalls auch in Kombination mit weiteren ausschließlich durch radikalische Polymerisation mittels energiereicher Strahlung härtbaren oligomeren und/oder polymeren Bindemitteln ohne weitere funktionelle Gruppen eingesetzt werden. Es handelt sich hier beispielsweise um übliche strahlenhärtbare Polyester, Polyurethane, Poly(meth)acrylate und Epoxid- und Melaminharze mit radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen.

10

In den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln kann gegebenenfalls die Komponente C) enthalten sein.

15 Bei der Komponente C) der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel handelt es sich um Verbindungen, die funktionelle Gruppen enthalten, welche im Sinne einer Additions- und/oder Kondensationsreaktion mit den funktionellen reaktiven Gruppen von Komponente A) oder B), nicht jedoch mit den vorliegenden (Meth)acryloylgruppen reagieren können. Bei den in Frage kommenden funktionellen Gruppen kann es sich um Hydroxyl-, Isocyanat-, blockierte Amino-, Carboxyl-, Anhydrid- und/oder Epoxidgruppen handeln. Bevorzugt handelt es sich jedoch um Hydroxyl- oder Isocyanatgruppen.

20

25 Die Verbindungen der Komponente C) können verschiedener Natur sein. Es kann sich um höhermolekulare oder niedermolekulare Verbindungen handeln. In Frage kommen beispielsweise auf dem Lackgebiet einsetzbare übliche Polyesterpolyole, Poly(meth)acrylatpolyole, Polycarbonatpolyole, Polyurethanpolyole und/oder Polyesterurethanpolyole. Es können jedoch auch niedermolekulare mehrwertige Alkohole mit einer Molmasse von beispielsweise 60 bis 400 eingesetzt werden.

30

Weitere als Komponente C) einsetzbare Verbindungen sind Polyisocyanate. Bei der

Polyisocyanatkomponente kann es sich um beliebige organische Polyisocyanate mit aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen freien Isocyanatgruppen handeln. Sie sind bei Raumtemperatur flüssig oder durch Zusatz organischer Lösemittel verflüssigt. Die Polyisocyanate weisen bei 23°C im
5 allgemeinen eine Viskosität von 1 bis 6000 mPas, vorzugsweise über 5 und unter 3000 mPas auf.

Bevorzugt handelt es sich bei den Polyisocyanaten um Polyisocyanate oder Polyisocyanatgemische mit ausschließlich aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen mit einer mittleren NCO-Funktionalität von 1,5 bis 5,
10 bevorzugt 2 bis 3.

Besonders gut geeignet sind beispielsweise "Lackpolyisocyanate" auf Basis von Hexamethylendiisocyanat, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan
15 (IPDI) und/oder Bis(isocyanatocyclohexyl)-methan und die an sich bekannten Biuret-, Allophanat-, Urethan- und/oder Isocyanuratgruppen aufweisenden Derivate dieser Diisocyanate, die im Anschluß an ihre Herstellung, vorzugsweise durch Destillation vom überschüssigem Ausgangsdiisocyanat bis auf einen Restgehalt von weniger als 0,5 Gew.-% befreit worden sind.

Ebenfalls sehr gut geeignet sind sterisch behinderte Polyisocyanate, wie z.B. 1,1,6,6-Tetramethyl-hexamethylendiisocyanat, 1,5-Dibutyl-penta-methyldiisocyanat, p- oder m-Tetramethylxylylendiisocyanat und die entsprechenden hydrierten Homologen.
20 Diese Diisocyanate können ebenfalls in geeigneter Weise zu höherfunktionellen Verbindungen umgesetzt werden, beispielsweise durch Trimerisierung oder durch Umsetzung mit Wasser oder Trimethylolpropan.

Ebenfalls geeignet, jedoch weniger bevorzugt, sind aromatische Polyisocyanate. Beispiele hierfür sind Polyisocyanate auf der Basis von 2,4-Diisocyanatotoluol oder dessen Gemischen mit 2,6-Diisocyanatoluol oder auf der Basis von 4,4'-
30 Diisocyanatodiphenylmethan sowie deren Trimerisate.

Weitere als Komponente C) einsetzbare Verbindungen sind Polyepoxide, beispielsweise aromatische Epoxide auf der Basis Bisphenol A, aber auch glycidylfunktionelle Polymere wie z.B. glycidylfunktionelle Poly(meth)acrylate.

5 Geeignet sind ferner auch als Komponente C) blockierte Polyamine, z.B. mit Ketonen oder Aldehyden blockierte Poly- und/oder Diamine.

Ebenso als Komponente C) geeignet sind carboxylfunktionelle Polyester, Polyrurethane und/oder Poly(meth)acrylate sowie polyfunktionelle Carbonsäuren.

10 Die Mengen an Komponente A) und Komponente B) können in weiten Grenzen variieren. Beispielsweise können sie im Verhältnis 10 : 90 bis 90 : 10, bevorzugt 30 : 70 bis 70 : 30 vorliegen. Die Angaben beziehen sich dabei auf den Festkörpergehalt von Komponente A) und Komponente B). Es ist zu beachten, daß die funktionellen Gruppen von Komponente A) und Komponente B) in einer solchen Anzahl vorliegen, daß jeweils ein Äquivalentverhältnis von OH : NCO, blockierte Aminogruppe : NCO, blockierte Aminogruppe : Epoxidgruppe, Carboxyigruppe : Epoxidgruppe und OH : Anhydridgruppe von 1 : 4 bis 4 : 1, bevorzugt 1 : 2 bis 2 : 1 vorliegt. Wird die Komponente C) mit verwendet, sind deren funktionelle Gruppen entsprechend 15 miteinzubeziehen.

20

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können auf wässriger oder lösemittelhaltiger Basis bestehen. Handelt es sich um wässrige Beschichtungsmittel, müssen Maßnahmen getroffen werden, um die Wasserverdünnbarkeit der Bindemittel 25 zu gewährleisten. Bevorzugt werden zur Erzielung einer ausreichenden Wasserverdünnbarkeit Emulgatoren, besonders bevorzugt nicht ionische Emulgatoren, eingesetzt.

30 Die erfindungsgemäßen unter Strahleneinwirkung härtbaren Beschichtungsmittel enthalten Photoinitiatoren. Durch Einwirkung energiereicher Strahlung auf die Photoinitiatoren entstehen Radikale, die dann die Vernetzungreaktion auslösen. Geeignete Photoinitiatoren sind beispielsweise solche, die im Wellenlängenbereich

von 190 bis 600 nm absorbieren.

Beispiele für Photoinitiatoren für radikalisch härtende Systeme sind Benzoin und -
derivate, Acetophenon und -derivate, wie z.B. 2,2-Diacetoxyacetophenon,
5 Benzophenon und -derivate, Thioxanthon und -derivate, Anthrachinon, 1-
Benzoylcyclohexanol, phosphororganische Verbindungen, wie z.B.
Acylphosphinoxide. Die Photoinitiatoren werden beispielsweise in Mengen von 0,1
bis 7 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-% eingesetzt, bezogen auf die Summe von
radikalisch polymerisierbaren Prepolymeren, Reaktivverdünner und Photoinitiatoren.
10 Die Photoinitiatoren können einzeln oder in Kombination eingesetzt werden.
Außerdem können weitere synergistische Komponenten, z.B. tertiäre Amine,
eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können zusätzliche, für die
15 Lackformulierung übliche Komponenten enthalten. Sie können z.B. lackübliche
Additive enthalten. Bei den Additiven handelt es sich um die üblichen auf dem
Lacksektor einsetzbaren Additive. Beispiele für solche Additive sind Verlaufsmittel,
z.B. auf der Basis von (Meth)acryl-Homopolymerisaten oder Silikonölen,
Antikratermittel, Antischaummittel, Katalysatoren, Haftvermittler,
20 rheologiebeeinflussende Additive, Verdicker, Lichtschutzmittel. Die Additive werden
in üblichen, dem Fachmann geläufigen Mengen eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können organische Lösemittel und/oder
Wasser enthalten. Bei den Lösemitteln handelt es sich um übliche lacktechnische
25 Lösemittel. Diese können aus der Herstellung der Bindemittel stammen oder werden
separat zugegeben. Beispiele für solche Lösemittel sind ein- oder mehrwertige
Alkohole, z.B. Propanol, Butanol, Hexanol; Glykolether oder
-ester, z.B. Diethylenglykoldialkylether, Dipropylenglykoldialkylether, jeweils mit
C1- bis C6-Alkyl, Ethoxypropanol, Butylglykol; Glykole, z.B. Ethylenglykol,
30 Propylenglykol und deren Oligomere, Ester, wie z.B. Butylacetat und Amylacetat, N-
Methylpyrrolidon sowie Ketone, z.B. Methylethylketon, Aceton, Cyclohexanon;
aromatische oder aliphatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Toluol, Xylol oder lineare

oder verzweigte aliphatische C6-C12-Kohlenwasserstoffe. Bei Einsatz von NCO-funktionellen Bindemitteln sollten als Lösungsmittel bevorzugt solche eingesetzt werden, die keine aktiven Wasserstoffatome enthalten.

5 In den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln können Pigmente und/oder Füllstoffe enthalten sein. Es handelt sich dabei um die üblichen in der Lackindustrie einsetzbaren Füllstoffe und organischen oder anorganischen farb- und/oder effektgebenden Pigmente und Korrosionsschutzpigmente. Beispiele für anorganische oder organische Farbpigmente sind Titandioxid, mikronisiertes Titandioxid,
10 Eisenoxidpigmente, Ruß, Azopigmente, Phthalocyaninpigmente, Chinacridon- und Pyrrolopyrrolpigmente. Beispiele für Effektpigmente sind: Metallpigmente, z.B. aus Aluminium, Kupfer oder anderen Metallen; Interferenzpigmente, wie z.B. metalloxidbeschichtete Metallpigmente, z.B. titandioxidbeschichtetes oder mischoxidbeschichtetes Aluminium, beschichteter Glimmer, wie z.B.
15 titandioxidbeschichteter Glimmer und Graphiteffektpigmente. Beispiele für Füllstoffe sind Siliciumdioxid, Aluminiumsilikat, Bariumsulfat und Talkum.

20 In den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln können vorteilhafterweise neben den üblichen Additiven spezielle überzogene transparente Füllstoffe zur Erhöhung der Kratzfestigkeit enthalten sein. Als Füllstoffe kommen hier z.B. micronisiertes Aluminiumoxid oder micronisierte Siliciumoxide in Frage. Diese transparenten Füllstoffe sind mit Verbindungen überzogen, die UV-härtbare Gruppen enthalten, z.B. mit acrylfunktionellen Silanen, und werden somit bei der Strahlenhärtung des
25 Klarlackes mit einbezogen. Die Füllstoffe sind als Handelsprodukte, z.B. unter dem Namen AKTISIL®, erhältlich.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel werden angewendet zur Herstellung einer mehrschichtigen Lackierung auf dem Gebiet der Fahrzeug-, insbesondere der Fahrzeugreparaturlackierung. Die Erfindung betrifft daher auch die Verwendung der Beschichtungsmittel in einem Verfahren zur Herstellung einer Mehrschichtlackierung. Die Beschichtungsmittel können dabei als Füller, Basislack, Klarlack und/oder Einschichtdecklack eingesetzt werden. Bevorzugt werden sie als Füller, Klarlack oder

als pigmentierter Einschichtdecklack eingesetzt.

Bei den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln ist es erforderlich, daß Komponente A) und Komponente B) getrennt gelagert werden, um eine vorzeitige

5 Vernetzungsreaktion zu unterbinden. Die Komponente C) kann dabei je nach Art der reaktiven Gruppen mit der Komponente A) oder der Komponente B) gemeinsam gelagert werden. Erst kurz vor der Applikation werden die getrennt gelagerten Komponenten, gegebenenfalls mit Pigmenten, Füllstoffen und lacküblichen Additiven gründlich miteinander vermischt. Dann kann gegebenenfalls noch mit organischen Lösemitteln und/oder Wasser auf Spritzviskosität eingestellt werden.

10 Der Auftrag der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel kann in einem Verfahren zur Mehrschichtlackierung auf gegebenenfalls vorbeschichtete Substrate erfolgen.

15 Bevorzugte Substrate sind Metall- oder Kunststoffsubstrate. Die Substrate können mit üblichen Grundierungs- oder weiteren Zwischenschichten, wie sie für die Mehrschichtlackierung auf dem Kraftfahrzeugsektor verwendet werden, beschichtet sein. Die Applikation im Mehrschichtaufbau erfolgt nach üblichen Verfahren, bevorzugt mittels Spritzauftrag. Bei sehr kleinen Schadstellen ist auch möglich, den erfindungsgemäßen Lack aufzutüpfeln.

20 Die Härtung der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel erfolgt einerseits mittels energiereicher Strahlung, bevorzugt mittels UV-Strahlung. Als UV-Strahlungsquellen werden bevorzugt solche mit Emissionen im Wellenlängenbereich von 180 bis 420 nm, insbesondere von 200 bis 400 nm eingesetzt. Beispiele für derartige UV-Strahlungsquellen sind gegebenenfalls dotierte Quecksilberhochdruck-, mitteldruck- und niederdruckstrahler, Gasentladungsröhren, wie z.B. Xenonniederdrucklampen, gepulste und ungepulste UV-Laser, UV-Punktstrahler, wie z.B. UV-emittierende Dioden und Schwarzlichtröhren. Bevorzugt erfolgt die Bestrahlung mit gepulster UV-Strahlung. Als Strahlungsquelle werden dann besonders bevorzugt sogenannte Hochenergielektronen-Blitzeinrichtungen (kurz: UV-Blitzlampen) eingesetzt.

25 Bevorzugte UV-Blitzlampen emittieren Licht einer Wellenlänge von 200 bis 900 nm.

Die UV-Blitzlampen enthalten bevorzugt einen Mehrzahl von Blitzröhren, beispielsweise mit inertem Gas, wie Xenon, gefüllte Quarzröhren. Die UV-Blitzlampen sollen an der Oberfläche des zu härtenden Überzuges eine Beleuchtungsstärke von mindestens 10 Megalux, bevorzugt von 10 bis 80 Megalux pro Blitzentladung bewirken. Die Energie pro Blitzentladung soll bevorzugt 1 bis 10 kJoule betragen. Bei den UV-Blitzlampen handelt es sich bevorzugt um transportable Einrichtungen, die direkt vor einer auszubessernden Schadstelle positioniert werden können. Je nach den Gegebenheiten sind ein oder mehrere UV-Blitzlampen einsetzbar. Einsetzbare UV-Blitzlampen sind beispielsweise beschrieben in der WO-A-9411123 und in der EP-A-525 340. UV-Blitzlampen sind im Handel erhältlich.

Die Trocknung bzw. Härtung der applizierten Beschichtungsmittel kann durch eine Mehrzahl aufeinanderfolgender Blitzentladungen erfolgen. Bevorzugt werden 1 bis 40 aufeinanderfolgende Blitzentladungen ausgelöst. Der Abstand der UV-Blitzlampe zur zu bestrahlenden Substratoberfläche kann dabei in Abhängigkeit von Lampenart und Lampenleistung beispielsweise 5 - 70 cm betragen. Die Abschirmung der UV-Lampen zur Vermeidung von Strahlungsaustritt kann dabei z.B. durch Verwendung eines entsprechend ausgekleideten Schutzgehäuses um die transportable Lampeneinheit oder mit Hilfe anderer, dem Fachmann bekannter Sicherheitsmaßnahmen, erfolgen.

Die Bestrahlungsdauer liegt insgesamt im Bereich weniger Sekunden, beispielsweise im Bereich von 1 Millisekunde bis 600 Sekunden, bevorzugt von 4 bis 320 Sekunden, je nach Anzahl der gewählten Blitzentladungen. Die Blitze können beispielsweise ca. alle 4 Sekunden ausgelöst werden. Die UV-Blitzlampen sind jederzeit sofort einsatzbereit, d.h. sie bedürfen keiner Einbrennzeit und können zwischen zwei zeitlich etwas auseinanderliegenden Härtungs- bzw. Bestrahlungsvorgängen ausgeschaltet bleiben, ohne beim erneuten Bestrahlungsvorgang durch die Einbrennphase zeitliche Verluste hinnehmen zu müssen.

Bei der Bestrahlung der Beschichtungen mittels UV-Strahlung, insbesondere mit UV-Blitzlampen, werden auf der Beschichtung im allgemeinen solche Temperaturen erzeugt, die schon zu einer Härtung bzw. teilweisen Härtung über den zusätzlichen

Vernetzungsmechanismus führen können.

Zur Härtung der Beschichtungsmittel über den zusätzlichen Vernetzungsmechanismus können die Beschichtungen nach dem Bestrahlungsvorgang zur vollständigen
5 Aushärtung beispielsweise bei Raumtemperatur belassen werden, z.B. für 16 - 24 Stunden. Es ist jedoch auch möglich die vollständige Härtung bei höheren Temperaturen von beispielsweise 30 bis 120°C, bevorzugt 40 bis 80°C durchzuführen. Die vollständige Härtung kann nach üblichen Methoden z.B. in einer beheizten Kabine oder mittels IR-Strahlung erfolgen. Je nach Härtungstemperatur sind
10 Härtungszeiten von z.B. 10 bis 60 Minuten möglich.

Werden die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel als Füller eingesetzt, dann können sie auf bereits vorbeschichtete bzw. vorbehandelte Substrate aufgebracht werden, sie können jedoch auch auf Altłackierungen aufgebracht werden. Sie können beispielsweise auf übliche lösemittel- oder wasserbasierende Spachtel, Grundierungen,
15 Haftprimer oder weitere Zwischenschichten, wie sie für die Fahrzeuglackierung üblich sind, aufgebracht werden.

Werden die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel als Klarlacke im Mehrschichtaufbau eingesetzt, so kann der Klarlack dann auf einen lösemittel- oder
20 wasserbasierenden Basislack aufgebracht werden.

Werden die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel als pigmentierter Decklack eingesetzt, so können sie auf üblichen wasser- oder lösemittelbasierte
25 Füllerschichten aufgebracht werden.

Nach der jeweiligen Applikation kann eine Abluftphase von z. B. 5 - 60 Minuten angeschlossen werden. Die gewählte Zeit ist beispielsweise vom Lacksystem
30 (Lösemittel-basierend oder wäßrig) und von der Schichtdicke abhängig. Nach dem Ablüften erfolgt die Bestrahlung mit UV-Strahlen und es kann sich die vorstehend beschriebene weitere Härtung anschließen.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können im Mehrschichtaufbau jeweils nur für eine Füller-, Basislack-, Klarlack- und Decklackschicht allein eingesetzt werden. Sie können jedoch in einem Mehrschichtaufbau auch gleichzeitig für mehrere verschiedene Lackschichten eingesetzt werden. Die Strahlungshärtung der einzelnen Schichten kann dabei jeweils mit unterschiedlicher Strahlungsintensität und unterschiedlicher Bestrahlungsdauer sowie unterschiedlicher Anzahl von Blitzentladungen für jede Schicht einzeln oder für zwei oder mehr Schichten gemeinsam erfolgen. Im letzteren Fall kann gegebenenfalls eine kurze Zwischenhärtung, z.B. eine Zwischenbestrahlung mit 1 bis 2 Blitzentladungen, erfolgen.

Mit den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln erhält man Beschichtungen mit hoher Kratzfestigkeit und sehr guter Chemikalien-, Benzin- und Lösemittelbeständigkeit. Die Beschichtungen zeigen keine Rißbildung, was auf eine gleichmäßige Durchhärtung schließen lässt. Die Zwischenschichthaftung ist sehr gut, insbesondere die Haftung von erfindungsgemäßen Klarlacken auf konventionellen und Wasserbasislacken.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können vorteilhaft eingesetzt werden in der Fahrzeuglackierung, insbesondere in der Fahrzeugreparaturlackierung, z.B. bei der Reparatur von Fahrzeugteilen, kleineren Schadstellen oder zum Spotrepair. Sie können jedoch auch zur Reparatur in der Fahrzeugserienlackierung eingesetzt werden.

Beispiel

Herstellung eines acryloyl- und NCO-funktionellen Bindemittels
(Komponente A)

In einem 2 l-Dreihalskolben, ausgestattet mit Rührer, Thermometer und Tropftrichter werden 667 Gew.-Teile Isophorondiisocyanat-Isocyanurat mit 378 Gew.-Teilen Solvesso®100 versetzt. Nachdem das Polyisocyanat gelöst ist, erfolgt die Zugabe von 13 Gew.-Teilen Neopentylglykol. Anschließend wird auf 80°C geheizt. Es wird bei

80°C gehalten bis eine NCO-Zahl von 10 erreicht ist. Dann erfolgt die Zugabe von 0,8 Gew.-Teilen Methylhydrochinon. Bei 80°C wird ein Gemisch aus 198 Gew.-Teilen Butandiolmonoacrylat und 0,1 Gew.-Teilen Dibutylzinndilaurat über einen Zeitraum von 30 Minuten zugetropft. Anschließend wird bei 80°C gehalten, bis eine NCO-Zahl von 4 erreicht ist.

Man erhält eine farblose, viskose Flüssigkeit mit einem Feststoffgehalt von 69,4 % (1 h/125°C), einem NCO-Äquivalentgewicht von 735 g Festharz sowie einem Acryloyläquivalentgewicht von 640 g Festharz.

10

Herstellung eines erfindungsgemäßen Klarlackes

Folgende Komponenten werden miteinander vermischt und mittels Schnellrührer einige Minuten homogenisiert:

15

29,0 Gew.-Teile des vorstehend hergestellten acryloyl- und NCO-funktionellen Bindemittels

53,0 Gew.-Teile eines handelsüblichen acryloyl- und OH-funktionellen Acrylatharzes (Jägalux®UV 5154 B)

20

0,3 Gew.-Teile eines handelsüblichen Verlaufmittels

2,0 Gew.-Teile eines handelsüblichen Photoinitiators (Irgacur 184)

33,0 Gew.-Teile Butylacetat

0,4 Gew.-Teile eines handelsüblichen Lichtschutzmittels (HALS-Typ)

0,2 Gew.-Teile eines handelsüblichen UV-Absorbers

25

Der so hergestellte Klarlack wurde auf ein in üblicher Weise mit Füller und Wasserbasislack beschichtetes Blech in einer resultierenden Trockenfilmschichtdicke von 60 µm aufgebracht.

30

Nach einer Abluftzeit von 10 Minuten bei Raumtemperatur wurde die Klarlackschicht der Bestrahlung durch eine UV-Blitzlampe (3500 Ws) ausgesetzt. Es wurde mit 20 Blitzen (ca. 80 s) bestrahlt. Anschließend wird noch 10 Minuten bei 60°C

nachgehärtet.

Die erhaltene Beschichtung zeigt keine Rißbildung. Die Haftung auf dem Wasserbasislack ist sehr gut, auch nach Belastung im Feucht/Warm-Test.

PATENTANSPRÜCHE

5

1. Beschichtungsmittel, welches mittels energiereicher Strahlung härtbar ist, dadurch gekennzeichnet, daß dieses
 - A) ein oder mehrere radikalisch polymerisierbare Doppelbindungen aufweisende Verbindungen, die zusätzlich mindestens eine weitere, im Sinne einer Additions- und/oder Kondensationsreaktion reaktive funktionelle Gruppe enthalten,
 - B) ein oder mehrere radikalisch polymerisierbare Doppelbindungen aufweisende Verbindungen, die zusätzlich mindestens eine weitere, im Sinne einer Additions- und/oder Kondensationsreaktion reaktive funktionelle Gruppe enthalten, wobei die zusätzliche reaktive funktionelle Gruppe komplementär bzw. reaktiv gegenüber den zusätzlichen reaktiven funktionellen Gruppen der Komponente A) ist,
 - C) gegebenenfalls mindestens eine monomere, oligomere und/oder polymere Verbindung mit mindestens einer gegenüber den zusätzlich zu den radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen vorhandenen funktionellen Gruppen aus Komponente A) oder Komponente B) im Sinne einer Additions- und/oder Kondensationsreaktion reaktiven funktionellen Gruppe,
 - D) ein oder mehrere Photoinitiatoren sowie
 - E) gegebenenfalls Lösemittel, Wasser, Pigmente und/oder Füllstoffe sowie lackübliche Additiveenthält, wobei Komponente A) und Komponente B) verschieden voneinander sind und Komponente C) keine radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen enthält.
- 25 2. Beschichtungsmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Komponente A) und/oder B) (meth)acryloylfunktionelle oligomere und/oder polymere Verbindungen auf Poly(meth)acrylat-, Polyurethan-,

Polyester-, Polyesterurethan- und/oder Epoxidharzbasis mit einer mittleren Molmasse von 800 bis 10000 sind, wobei mindestens zwei polymerisierbare Doppelbindungen in Form von (Meth)acryloyl-Gruppen im Molekül enthalten sind.

5

3. Beschichtungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten A), B) und C) so funktionalisiert sind, daß neben der Strahlehärtung eine Vernetzung der Komponenten durch Reaktion zwischen einer Hydroxygruppe und einer Isocyanatgruppe, einem blockierten Amin und einer Isocyanatgruppe, einem blockierten Amin und einer Epoxidgruppe, einer Carboxyl- und einer Epoxidgruppe und/oder einer Hydroxygruppe und einer Anhydridgruppe stattfindet, wobei das Verhältnis dieser Gruppen zueinander 1:4 bis 4:1 beträgt.
- 10 4. Beschichtungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Komponente A) oligomere und/oder polymere (meth)acryloylfunktionelle Hydroxylgruppen enthaltende Polyurethane, Poly(meth)acrylate, Polyester und/oder Polyepoxide mit OH-Zahlen von 20 - 200 mg KOH/g und die Verbindungen der Komponente B) oligomere und/oder polymere (meth)acryloylfunktionelle Isocyanatgruppen enthaltende Polyurethane, Poly(meth)acrylate, Polyester und/oder Polyepoxide mit einem NCO-Gehalt von 2 - 30 Gew.- % sind.
- 15 5. Beschichtungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten A) und B) in Kombination mit radikalisch polymerisierbaren Reaktivverdünnern vorliegen, wobei die Menge an Reaktivverdünner 1 bis 50 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht von Poly- und Oligomer und Reaktivverdünner beträgt.
- 20 6. Beschichtungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Komponente C) Polyisocyanate sind, welche eine Viskosität von 1 bis 6000 mPas und eine

mittlere NCO-Funktionalität von 1,5 bis 5 besitzen.

7. Beschichtungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Komponente C) Polyester-, Poly(meth)acrylat, Polyurethan- und/oder Polycarbonatpolyole mit einer OH-Zahl von 20 - 250 mg KOH/g sind.
8. Verwendung der Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1-7 in einem Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen, wobei die Beschichtungsmittel als Füller, Basislack, Klarlack und/oder pigmentierter Einschichtdecklack eingesetzt werden.
9. Verwendung der Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 - 7 zur Fahrzeugreparaturlackierung.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 99/02780

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER					
IPC 6	C09D4/00	C09D4/06	C09D175/14	C08F290/14	C08F290/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C09D C08F C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 96 11217 A (DSM NV ;YAMAMURA TSETSUYA (JP); UKON MASAKATSU (JP); KOMIYA ZEN (J) 18 April 1996 (1996-04-18) examples claims ----	1-6
X	DE 36 13 082 A (DYNAMIT NOBEL AG) 13 November 1986 (1986-11-13) claim 1 ----	1-6
A	EP 0 000 407 A (AKZO NV) 24 January 1979 (1979-01-24) cited in the application examples claims ----	1-6

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 August 1999

Date of mailing of the international search report

02/09/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Pollio, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/EP 99/02780

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 36 28 124 A (HERBERTS GMBH) 3 March 1988 (1988-03-03) cited in the application page 3, line 5 - line 25 page 9, line 30 - page 11, line 40 claims -----	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/02780

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9611217	A 18-04-1996	JP AU AU CA DE DE EP	8109229 A 700684 B 3755495 A 2202253 A 69506577 D 69506577 T 0785959 A	30-04-1996 14-01-1999 02-05-1996 18-04-1996 21-01-1999 29-07-1999 30-07-1997
DE 3613082	A 13-11-1986	AT AT AT DE DE EP EP EP EP JP JP JP JP JP JP JP JP JP US US	86265 T 72673 T 141302 T 3650555 D 3687862 A 0207257 A 0208856 A 0429099 A 0437827 A 1997654 C 7030174 B 62011723 A 1908984 C 6037605 B 62011785 A 3683917 A 4822829 A 4820745 A	15-03-1993 15-03-1992 15-08-1996 19-09-1996 08-04-1993 07-01-1987 21-01-1987 29-05-1991 24-07-1991 08-12-1995 05-04-1995 20-01-1987 24-02-1995 18-05-1994 20-01-1987 26-03-1992 18-04-1989 11-04-1989
EP 0000407	A 24-01-1979	NL JP JP JP US	7707669 A 1196942 C 54017967 A 58029976 B 4212901 A	10-01-1979 21-03-1984 09-02-1979 25-06-1983 15-07-1980
DE 3628124	A 03-03-1988	AT AU AU CA DE EP ES JP JP JP JP JP US	81859 T 599691 B 7724187 A 1287935 A 3782388 A 0260447 A 2052527 T 2531509 B 8092526 A 2045052 C 7074320 B 63051471 A 4851460 A	15-11-1992 26-07-1990 25-02-1988 20-08-1991 03-12-1992 23-03-1988 16-07-1994 04-09-1996 09-04-1996 09-04-1996 09-08-1995 04-03-1988 25-07-1989

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In: Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/02780

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 6 C09D4/00 C09D4/06 C09D175/14 C08F290/14 C08F290/06
 C08F220/26

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 6 C09D C08F C09J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 96 11217 A (DSM NV ;YAMAMURA TSETSUYA (JP); UKON MASAKATSU (JP); KOMIYA ZEN (J) 18. April 1996 (1996-04-18) Beispiele Ansprüche ---	1-6
X	DE 36 13 082 A (DYNAMIT NOBEL AG) 13. November 1986 (1986-11-13) Anspruch 1 ---	1-6
A	EP 0 000 407 A (AKZO NV) 24. Januar 1979 (1979-01-24) in der Anmeldung erwähnt Beispiele Ansprüche ---	1-6 -/--

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

23. August 1999

02/09/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Pollio, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/02780

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 36 28 124 A (HERBERTS GMBH) 3. März 1988 (1988-03-03) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 5 – Zeile 25 Seite 9, Zeile 30 – Seite 11, Zeile 40 Ansprüche -----	1-6

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/02780

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9611217	A	18-04-1996	JP	8109229 A	30-04-1996
			AU	700684 B	14-01-1999
			AU	3755495 A	02-05-1996
			CA	2202253 A	18-04-1996
			DE	69506577 D	21-01-1999
			DE	69506577 T	29-07-1999
			EP	0785959 A	30-07-1997
DE 3613082	A	13-11-1986	AT	86265 T	15-03-1993
			AT	72673 T	15-03-1992
			AT	141302 T	15-08-1996
			DE	3650555 D	19-09-1996
			DE	3687862 A	08-04-1993
			EP	0207257 A	07-01-1987
			EP	0208856 A	21-01-1987
			EP	0429099 A	29-05-1991
			EP	0437827 A	24-07-1991
			JP	1997654 C	08-12-1995
			JP	7030174 B	05-04-1995
			JP	62011723 A	20-01-1987
			JP	1908984 C	24-02-1995
			JP	6037605 B	18-05-1994
			JP	62011785 A	20-01-1987
			DE	3683917 A	26-03-1992
			US	4822829 A	18-04-1989
			US	4820745 A	11-04-1989
EP 0000407	A	24-01-1979	NL	7707669 A	10-01-1979
			JP	1196942 C	21-03-1984
			JP	54017967 A	09-02-1979
			JP	58029976 B	25-06-1983
			US	4212901 A	15-07-1980
DE 3628124	A	03-03-1988	AT	81859 T	15-11-1992
			AU	599691 B	26-07-1990
			AU	7724187 A	25-02-1988
			CA	1287935 A	20-08-1991
			DE	3782388 A	03-12-1992
			EP	0260447 A	23-03-1988
			ES	2052527 T	16-07-1994
			JP	2531509 B	04-09-1996
			JP	8092526 A	09-04-1996
			JP	2045052 C	09-04-1996
			JP	7074320 B	09-08-1995
			JP	63051471 A	04-03-1988
			US	4851460 A	25-07-1989

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)